```
1/5/1
```

DIALOG(R) File 351: Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

003969981

WPI Acc No: 1984-115525/198419

XRAM Acc No: C84-048560 XRPX Acc No: N84-085395

Colour photographic emulsion contg. two-equiv. magenta coupler - of pyrazolotriazole type with substd. amino Gp. in coupling position

Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD (FUJF)

Inventor: FURUTACHI N; YOSHIDA Y

Number of Countries: 003 Number of Patents: 004

Patent Family:

Applicat No Date Week Date Kind Patent No Kind 19840503 DE 3339201 A 19831028 198419 B DE 3339201 Α 19840711 GB 8328716 Α 19831027 198428 GB 2132783 Α 19840608 JP 82189538 19821028 198429 Α JP 59099437 Α 198823 JP 88022571 В 19880512

Priority Applications (No Type Date): JP 82189538 A 19821028

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 3339201 A 42

Abstract (Basic): DE 3339201 A

Colour photographic Ag halide material has a base with a Ag halide emulsion layer and a 2-equiv. magenta coupler (I) of the 1H-pyrazolo(3,2-c)-s-triazole type. (I) contains a releasable gp. of formula (II) in the coupling position (in which Al and A2 independently are H, alkyl, aryl, heterocyclyl, acyl, sulphonyl, carbamoyl, sulphamoyl, alkoxycarbonyl or aryloxycarbonyl gps. but are not both H; or Al, A2 and the N atom form a 5-6-membered ring, which can be condensed with a benzene or heterocyclic ring). (I) are new cpds. (not claimed.

Pref. (I) is of formula (IA) (in which R1 and R2 are H, alkyl, aryl, heterocyclyl, acylamino, alkylamino, anilino, alkoxycarbonyl or alkylthio but are not both H). (I) have excellent colour development speedj give excellent Dmax and are more soluble in high boiling organic solvents than usual.

0/0

Title Terms: COLOUR; PHOTOGRAPH; EMULSION; CONTAIN; TWO; EQUIVALENT; MAGENTA; COUPLE; PYRAZOLO; TRIAZOLE; TYPE; SUBSTITUTE; AMINO; GROUP; COUPLE; POSITION

Derwent Class: E23; G06; P83

International Patent Class (Additional): G03C-007/32

File Segment: CPI; EngPI

2/5/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010271847 **Image available**
WPI Acc No: 1995-173102/*199523*

(19) 日本国特許庁 (JP)

11)特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—99437

⑤Int. Cl.³G 03 C 7/38

識別記号

庁内整理番号 7265-2H ④公開 昭和59年(1984)6月8日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全18頁)

匈ハロゲン化銀カラー写真感光材料

②特

頭 昭57-189538

22出

图57(1982)10月28日

79発 明 者

古舘信生

南足柄市中沼210番地富士写真

フイルム株式会社内

仰発 明 者 吉田喜展

南足柄市中沼210番地富士写真

フイルム株式会社内

⑪出 願 人 富士写真フィルム株式会社

南足柄市中沼210番地

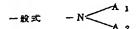
明細書の浄掛(内容に変更なし)

明 細 郡

1 発明の名称 ハロゲン化鍛カラー写真感光

2 特許請求の範囲

/ Hーピラソロ[3・2-C]ー8ートリアソール型カプラーで、現像主薬の酸化生成物とカップリングする位像に下記一般式がカップリング離脱基として遺換している二当量マゼンタカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料



但しA 1 と A 2 は何じても異なつてもよく、それぞれ水素原子、アルギル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、スルホニル基、カルバモイル基、スルフアモイル基、アルコギシカルポニル基を表わし、A 1 と A 2 が共に水素原子であることはない。またA 1 と A 2 が互いに結合し、盆素原子と共によ負もしくはら負債を形成してもよい。このよ負もしくけら負債はさらにペンゼン環・複素環と縮合していてもよ

v.

8 発明の詳細な説明

本発明は新規な!Hーピラソロ(3・2-C) - 8 ートリアソール誘導体を含有するハロゲン化 銀写真感光材料に関する。さらには、!Hーピラ ソロ(3・2-C)ー 8 ートリアソール型カプラ - で、カップリング活性位に新規なカップリング 離脱基を有する二当量マゼンタカプラーを含有す るハロゲン化銀写真感光材料に関する。

ハログン化銀カラー写真材料を発色現像することにより、酸化された芳香族!級アミン系カラー 現像主薬とカプラーが反応してインドフエノール、 インドアニリン、インダミン、アゾメチン、フア ノキサジン、フエナジン及びそれに類する色素が でき、色画像が形成されることは良く知られてい る。これらのうちマゼンタ色画像を形成するため には、メーピラゾロン、シアノアセトフェノン、 インダゾロン、ピラゾロペンズイミダゾール、ピ ラゾロトリアゾール系カプラーが使われる。

従来、マゼンタ色画像形成カプラーとして広く

この中で米国特許3,725,067号、英国特許1252418号、英国特許1334515号、英国特許139897号に記載された1Hーピラソロ(3・2ーC)ー8ートリアソール型カプラーから形成されるアンメチン色素は酢酸エチル等の溶鉄中で430mm付近の不要吸収が少なく、長波長側のシャープカット性も優れたもので

含有することによつて達成することができた。 (/Hーピラソロ[3・2-C]-S-トリアソ ール骨核については前記米国特許3725,06 7号で公知なものである)

一般式I

$$-N$$
 $\begin{pmatrix} A & 1 \\ A & 2 \end{pmatrix}$

但し、A1とA2は同じでも異なつてもよく、それぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、スルホニル基、カルパモイル基、スルフアモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基を表わし、A1とA2が互いに結合し、窒素原子と共に形式されるよ員もしくは6員環な形成してもよい。このよ良もしくは6員環は56にベンゼン環・複案環と総合してもよい。

本発明のカプラーのうち好ましいものは一般式 『であらわされるものである。 ある。しかしながら上配符許の明細書に記載されたカプラーは、実際の写真フイルム中に導入する際に同葉者間では 周知の技術となつているオイルプロテクト方式に用いる高沸点有機器剤 (例えばトリクレジルホスフェート、ジプチルフタレート等) に対する器解性が署しく低かつたり、 その上、かつ通常の発色現像処理浴に通しても発色スピートが遅く、高い最大発色濃度を示さない欠点を有していた。

本発明の発明者は、種々検討を加えた結果、これらの欠点を改良する一通のカプラー群に到達した。 したがつて本発明の目的は発色速度 および最大発色濃度が共に優れ、高沸点有機容離に対する 溶解性が改良された写真用の新規な 2 当量マゼンタカプラーを含有するハロゲン化銀カラー感光材料を提供することを目的とする。 前配の目的は / Hーピラゾロ〔3・2ーC〕ーSートリアゾール型カプラーで、現像主薬の酸化生成物とカップ 静脱 基として 世換している二当量マゼンタカプラーを

一般式I

式中、A1、A2は同じでも異なつてもよく、
それぞれ、水素原子、アルキル基(好ましくは炭
素数!~22のアルキル基で、例えば、メチル基、
エチル基、プチル基、オクテル基、 2ーエチルへ
キシル基、及びハロゲン原子、水酸基、 シアノ基、
アリール基、カルポキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルポニル基、アリールスル
ホニル基、アルキルスルホニル基、アリールスル
ホニル基、カルパモイル基、スルフアモイル基、
アルキルオキシーカルポニルアミノ基、フレイド基、アンル
オキシカルポニルアミノ基、ウレイド基、アンル

基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ 基で 置換されたアルキル基等)、 アリール基 (好まし くは、炭素数6~32のアリール基で例えば、フ エニル基、ナフチル基及び上配アルキル基の所で 述べた盥換基が値換されてもよいアリール基等)、 ヘテロ環菇(例えばユーピリジル菇、ユーキノリ ル基、ユーベンソチアソリル基、ユーフリル基、 2ーピリミジニル基、等)、アシル基(例えばア セチル基、プタノイル基、ヘテサノイル基、トリ フルオロアセチル苺、ヘフタフルオロブタノイル 基、ペンソイル基、ナフトエル基、ペンタブルオ ロベンソイル基、ペンタクロロフエニル基、 2ー フランカルポニル基、ユーキノリンカルポニル基、 等)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル 基、ヘキサンスルホニル基、ペンゼンスルホニル 基、ナフタレンスルホニル基、および前記アルキ ル基の所で述べた世換基で憧換されてもよいアル カンスルホニル基、アリールスルホニル基等)、 カルパモイル基(例えばN-メチルカルパモイル 基、Nードデシルカルバモイル基、N , Nージエ 。

チルカルパモイル葢、N-フエニルカルパモイル 基、及び、前配アルキル基のところで述べた置換 基で賃換されてもよいNITルキルカルバモイル 基、N,N-シアルキルカルバモイル基、N-ア リールカルパモイル基、N,N-シアリールカル パモイル葢、等)、スルフアモイル葢(例えば、 Nーメチルスルフアモイル基、N-n-オクチル スルフアモイル基、Nーフエニルスルフアモイル 基、N,Nージエチルスルフアモイル基、及び前 記アルキル基のところで述べた筐換基で置換され ていてもよいNーアルキルスルフアモイル基、N, Nージアルキルスルフアモイル基、Nーアリール スルファモイル基、N,Nージアリールスルフア モイル基、等)、アルコキシカルポニル基(例え は、メトキシカルポニル基、ブチルオキシカルボ ニル基、ドデシルオキシカルポニル基、2ーエチ ルヘキシルオキシカルポニル基、及び前記アルキ ル基のところで述べた筐換基で筐換されてもよい アルコキシカルポニル基、等)を表わし、A 1と A。が共に水素原子であることはない。

またA1とA2が互いに結合し、窒素原子と共 に形成されるよ員もしくは6負環については、例 えば窒素原子を含みるままたは108電子系を構 成する芳香族へテロ琅基(例えば、ノーピロリル 基、ノーイミダソリル基、ノーピラゾリル基、ノ ―(1,2,4ートリアソリル差)。!―(1, 2,3~トリアソリル差)、1~(1,2,3, 4ーテトラゾリル基)、/一(/ , 4 , 3 , 5 ~ テトラソリル基)、ノーインドリル基、ユーイソ インドリル基、Iーペンゾイミダゾリル基、Iー ペンソトリアソリル基、及び上記芳香族へテロ環 基に、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アル キル芸、アリール基、カルポキシ基、アルコキシ 基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、スルホ ンアミド基、イミド基、アルコキシカルポニル基、 アリールオキシカルポニル基、アルキルチオ基、 アリールチオ基、アルキルースルホニル基、アリ ールスルホニル基、カルパモイル基、スルフアモ イル基、アルコキシカルポニルアミノ蒸、アリー ルオキシカルポニルアミノ基、ウレイド基、アシ

ル基、アルギルアミノ基、アリールアミノ基で置 換されていてもよい芳香族へテロ環基、等)、窒 素原子を含み芳香環を形成しない飽和または不飽 和ヘテロ環基(例えば、/ーピロリジニル基、/ ーピペリジニル基、Nーモルホリニル基、N- . 「1,2,3,4ーテトラヒドロキノリル基、1 ーピロリニル基、ノーイミダゾリニル基、ノーピ ラゾリジニル基、ユーイソインドニル基、/一イ ンドリニル基、及び上記飽和または不飽和ヘテロ 選基に、前記芳香族ヘテロ環基のところで述べた **置換基が置換していてもよいへテロ環基、等)、** 環状イミド基(例えば、Nーコハク酸イミド基、 N-フォルイミド基、I-N-ヒダントイニル基、 3 — N — 2 ,4 — ジオキソーオキサソリジニル基、 4 — N — ウラゾリル益等、及び上配イミド基化、 前記芳香族ヘテロ環基のところで述べた世換基が 位換してもよいイミド基等)、ユーNー/ ,/ー ジオキソー 3 - (2 H) - オキソー/ , 2ーペン メイソチアゾリル葢(サツカリン)、前配芳香族 ヘテロ環基のところで述べた健換基を有じてもよ

特別昭59- 99437(4)

い 2 - N - 1 , 1 - ジオキソー 3 - (2 H) - オ キソー 1 , 2 - ペンズイソチアゾリル基、

=、または一N=を表わし、R3、R4は水紫原子または前記芳香族へテロ環基のところで述べた 置換基を有してもよい。またR3、R4で縮合環 を形成してもよい例えば好ましい基としてよ(/ H)-ピリドン基、フタラジオン基、等)をよび

たは2で、凡3、凡4は水素原子または前配芳香族へテロ環基のところで述べた健換基を有してもよい。また凡3、凡4で紹合環を形成してもよい。例えば好ましい基として、2ーオキソー!一ピロリジニル基、2ーオキソー!一ピペリジニル基、等)が挙げられる。

エノキシ)ブチルアミド基、等)、アルギルアミノ基(例えば、メチルアミノ基、等)、アニリノ基
(例えば、フエニルアミノ基、4-1 (のえば、フエニルアミノ基、4-1 (のこことでは、カーリア・カンアミドフエニルアミノを、4-1 (のこことでは、メトキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、テトラデシルオキシカルボニル基、等)、アルキルチオ基(例えば、ヘキシルチオ基、ドデシルチオ基、特)を表わし、R1とR2が同時に水素原子であることはない。

以下化本発明化かかる代表的なマゼンタカプラ 一の具体例を示すが、これらによつて限定される ものではない。

R1とR2は同じでも異なつていてもよく、そ れぞれ水素原子、アルキル基(例えばメチル基、 プロピル基、モープチル基、ヘキサデシル基、2 ー(4,4,6ートリクロロフエニル)エチル基、 3一(3ーペンタデシルフエノキシ)プロピル基、 プロピル基、 2- {α- (3-tert-プチルー **チーヒドロキシフエノキシ) テトラデカンアミド** エチル〕蒸、等)、アリール基(例えば、フエニ ル基、αーまたはβーナフチル基、4ーメチルフ エニル基、2,4,6ートリクロロフエニル基、 $4 - [\alpha - (2, 4 - \% - tert - T \ge n 7 x]$ キシ)プチルアミド]フエニル茲、4ー〔αー (3-tert-プチルー4-ヒドロキシフエノキ シ)テトラデカンアミドリー2,6ージクロロフ エニル基、等)、ヘテロ環基(例えば、ピリジル 基、チエニル基、キノリル基、等)、アシルアミ ノ葢(例えば、アセチルアミノ葢、ペンメアミド 基、ヨー(2,4ージーleslーアミルフエノキ シ)プチルアミド基、るー(3ーペンタデシルフ

2

,,

CH8 N N C15H81

, ,

C10H21 OCH 2 CH2-OC4H8

CH8

N
O
N
O
CH2
CH2
CH2
CH2
CH2
OC4H8

/ \$

COOC1 6H38

1 6

/ 3

1 4

17

18

OCH 2 CH 2 OC 2H 5

Ç12H25

2 /

20

CH 3 CH 3 1

2 3

次にとれらのカプラーの一般的合成法について 記す。

/ Hーピラソロ(3,1-C)-8-トリアソ ール骨核およびパラスト基の連続は、英国特許! 252418号、米国特許3705,896号明 細書記載の方法で合成することができる。

(1) カップリング店性位にアミノ基を導入して、 そのアミノ基を修飾する方法:

カップリング活性位へのアミノ基の導入は米国特許3 4 1 9 3 9 1 号に示されている方法、すなわち適当なニトロソ化剤、例えば亜硝酸ナトリウム、イソアミル亜硝酸(iso amylaitrite)等で、カップリング活性位をニトロソ化し、それを適当な方法で還元(例えば、パラジウムカーボン

等を触媒とした水素ガスによる水素 磁加法、塩化 第一スズ等を使用した化学還元法)して容易に得 ることが出来る。

このアミノ基を修飾して得る事の出来る本発明の範囲の二当量カプラーとしての離脱基は、上記式(I)でA1またはA2がアシル基、スルホニル基、カルバモイル基、スルフアモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基であり、A1-hal またはA2-hal

(R1、R2については前記配取の意味と同一の 意味を表わし、hal は塩素原子、具素原子等 のハロゲン原子を表わす。)

と、前記アミノ体を、0°Cから100°Cの温度範囲で、A1-ha1 に対し、不活性な溶媒 (例えば、酢酸、塩化メチレン、クロロホルム、ペンセン、ピリジン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、等)で反応させることができる。また反応に際しては、選当な脱ハログン化水素剤(例えば、トリエチルアミン、ジアザビシクロ[2・2・2]オフタン、

米国特許第3725067号に記載の方法、すなわち適当なハロゲン化剤、例えば塩化スルフリル、塩素ガス、臭素、Nークロロコハク酸イミド、Nーブロモコハク酸イミド等によつて行なうことができる。

 酢酸ナトリウム等)を使用することが好ましい。 この方法で合成できたカプラーは、Cp ー3、 4、5、6、7、8、9である。

(2) カップリング活性位にハロゲン原子を導入 して、そのハロゲン原子を A 2 **位**換する方法:

/ Hーピラソロ〔ョ, ューC〕ーSートリアゾール骨核のカップリング活性位、7位に hal(hal は例えば塩基原子、臭素原子)を導入する方法は

無水炭酸カリウム、等)存在下で反応させること ができる。(特公昭よ6一4よ!35参照)

この方法で合成できたカプラーは、Cp /、2、 / 0、/ /、/ 2、/ 3、/ 4、/ 5、/ 6、/ 7、/ 8、/ 9、20、2/、22、23である。

また、6 * または / 0 * 電子系芳香族 窒素へテロ 現を導入する場合には、特公昭 5 7 - 3 6 5 7 7 号 に配取の方法、すなわち前記ハロゲン 置換体 と本発明に配取されている 6 * または / 0 * 電子系芳香族 窒素へテロ環化合物をハロゲン 値換体に対し、 2 倍モル以上添加し、 無密媒で 5 0 ° ~ / 5 0 ° C に加熱または非プロトン性 極性 密媒 (例えば、ジメチルホルムアミド、スルホラン、 へキサメチル、ホスホトリアミド、 毎)中で 3 0 ° C ~ / 5 0 ° に加熱し、反応させることができる。

との方法で合成できたカプラーは Cp ー/ s、 / 6、/ 7、/ 8、/ 9、20であつた。

本発明において本発明のカプラーの他に用いる ことのできるカプラー類としては以下の如き色素 形成カプラー、即ち、発色知像処理において芳香

特開昭59-99437 (9)

族/級アミン現像薬(例えば、フエニレンジアミ ン誘導体や、アミノフエノール誘導体など)との 酸化カップリングによつて発色しうる化合物を、 例えばマゼンタカプラーとして、5ーピラゾロン カプラー、ピラソロペンツイミダゾールカプラー。 シアノアセチルクマロンカプラー、開鎖アシルア セトニトリルカプラー等があり、イエローカプラ ーとして、アシルアセトアミドカプラー(例えば ベンソイルアセトアニリド類、ピパロイルアセト アニリド類)、姿があり、シアンカプラーとして、 ナフトールカプラー、及びフエノールカプラー等 がある。これらのカプラーは分子中にバラスト基 とよばれる疏水差を有する非拡散性のもの、また はポリマー化されたものが望ましい。 カプラーは、 銀イオンに対し4当量性あるいは2当量性のどち らてもよい。又、色補正の効果をもつカラードカ プラー、あるいは現像にともなつて現像抑制剤を 放出するカプラー(いわゆるDIRカプラー)で あつてもよい。

又、DIRカプラー以外にも、カップリング反

ステル類(例えばトリメシン酸トリプチル)など、 又は沸点約30°Cないし!s0°Cの有機溶鉄、 例えば酢酸エチル、酢酸プチルの如き低級アルキ ルアセテート、プロピオン酸エチル、2級プチル アルコール、メチルイソプチルケトン、βーエト キシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテ ート将に溶解したのち、親水性コロイドに分散さ れる。上記の高沸点有機溶鉄と低沸点有機溶媒と は混合して用いてもよい。

又、特公昭s/ー398s3号、特開昭s/ー s9943号に記載されている重合物による分散 法も使用することができる。

カプラーがカルボン酸、スルフオン酸の如き酸 基を有する場合には、アルカリ性水溶液として親 水性コロイド中に導入される。

使用する写真用カラー発色剤は、中間スケール 歯像をあたえるように選ぶと都台がよい。シアン 発色剤から形成されるシアン染料の最大吸収帯は 約600から7200mの間であり、マセンタ発 色剤から形成されるマセンタ染料の最大吸収帯は る無星色DIRカップリング化 合物を含んでもよい。 上記カプラー等は、感光材料 に求められる特性

応の生成物が無色であつて、現像抑制剤を放出す

上記カプラー等は、感光材料に求められる特性を満足するために同一層に二種類以上を併用する こともできるし、同一の化合物を異なつた2層以 上に添加することも、もちろん差支えない。

カプラーをハロゲン化銀乳剤層に導入するには 公知の方法、例えば米国特許 2 , 3 2 2 , 0 2 7 号に記載の方法などが用いられる。例えばフター ル酸アルキルエステル(ジブチルフタレート、 オクチルフタレートなど)、リン酸エステル、シン フエニルフオスフエート、トリフエニルフオスフェート、トリクエンはステル、 エート、トリクレジルフオスフェート、ジステル (例えばアセチルクエン酸トリブチル)、 安息 酸エステル(例えばジエチルラウリルアミド、脂 防酸エステル類(例えばジブトキシエチルサクシ ネート、ジエチルアゼレート)、トリメシン酸エ

約 5 0 0 から 5 8 0 n m の間であり、黄色発色剤 から形成される黄色染料の最大吸収帯は約 4 0 0 から 4 8 0 n m の間であることが好ましい。

本発明を実施するに際して、下記の公知の退色 防止剤を併用することもでき、また本発明に用い る色像安定剤は単独または 2 種以上併用すること もできる。公知の退色防止剤としては、たとえば、 米国特許2,360,290号、同2,4/8, 6/3号、同2,675,3/4号、同2,70 1,197号、同2,704,713号、同2, 728,659号、同2,732,300号、同 2,735,765号、同2,710,801号、 同2,8/6,028号、英国特許/,363, タユノ号等に記載されたハイドロキノン誘導体、 米国特許3,457,079号、同3,069, 262号等に配載された改食子酸誘導体、米国特 🗀 許2,735,765号、同3,698,909 号、特公昭49-20977号、同52-6.62 3号に記載されたローアルコキシフエノール類、 米国特許3,432,300号、同3,573,

待開昭59- 99437 (10)

の 5 0 号、同 3 , 5 7 4 , 6 2 7 号、同 3 , 7 6 4 , 3 3 7 号、特開昭 5 2 - 3 5 6 3 3 号、同 5 2 - 1 4 7 4 3 4 号、同 5 2 - 1 5 2 2 2 5 号に記載された p - オキシフェノール誘導体、米国特許 3 , 7 0 0 , 4 5 5 号に記載のビスフェノール類等がある。

本発明の写真感光材料の写真乳剤層には感度上 引、コントラスト上昇、または現像促進の目的で、 たとえばポリアルキレンオキシドまたはでのエーテル、エステル、アミンなどの誘導体、チオモーテル化合物、サオモルフオリン類、尿素質等を含む、アル化合物、導体、コーピランリドン類等を含む、マーピランリドン類等を含む、マーピランリドン類等を含む、でもよい。たとえば米国特許2,400,52,62号、同2,4280号、同2,62号、同3,617,280号、同2,62号、同3,617,280号、同3,617,280号、同3,617,280号、同3,617,280号、同3,617,280号、英国特許2021号、同3,808、03号、英国特许2021号、同3,808、03号、英国特许2021号、同3,808、03号、英国特许2021号、同3,808、03号、英国特许2021号、同3,808、03号、英国特许2021号、同3,808、03号、英国特许2021号、同3,808、03号、英国特许2021号、同3,808、03号、英国特许2021号、同3,808、03号、英国特许2021号、同3,808、03号、英国特许2021号、同3,808、03号、英国特许2021号、同3,808、03号、英国特许2021号、同3,808、03号、英国特许2021号、同3,808、03号、英国特许2021号、同3,808、03号、英国特许2021号、同3,808、03号、英国特许2021号、同3,808、03号、英国特许2021号、同3,808、03号、英国共享的第二人。

本発明を用いて作られる配光材料には、 親水性コロイド圏に紫外線吸収剤を含んでもよい。 例えば、 アリール基で道換されたペンソトリアゾール化合物 (例えば米国特許3, 533, 794号に配数のもの)、 4ーチアゾリトン化合物 (例えば米国特許3, 314, 794号、同3, 352, 681号に配数のもの)、ペンゾフェノン化合物

本発明を用いて作られた歴光材料には、親水性 コロイド層にフィルター染料として、あるいはイ ラジェーション防止その他種々の目的で水溶性染 料を含有していてもよい。とのようを染料には、 オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、スチ リル染料、メロシアニン染料、シアニン染料及び アゾ染料が包含される。なかでもオキソノール染 料:へミオキソノール染料及びメロシアニン染料 が有用である。用い得る染料の具体例は、英国特 許384,609号、同1,177,429号、 **時開船48-85130号、同49-99620** 号、同49-114420号、同52-108, 115号、米国特許2,274,782号、同2, 533,472号、同2,956,879号、同 3 , 1 4 8 , 1 8 7 号、同 3 , 1 7 7 , 0 7 8 号、 同3,247,127号、同3,540,887 号、同3,575,704号、同3,653,9 0 5 号、同3,7/8,472号、同4,07/, 3/2号、同4,070,352号に配数された ものである。

(例えば特開解 4 6 - 2 7 8 4 号に記載のもの)、ケイヒ酸エステル化合物 (例えば米国特許3・7の5・8 0 5 号、同3・707・37 5 号に記載のもの)、ブタジエン化合物 (例えば米国特許 4・0 4 5・2 2 号に記載のもの)、あるいば、ペンソオキンドール化合物 (例えば米国特許3・70・4 5 5 号に記載のもの)を用いることができる。さらに、米国特許3・4 9 9・76 2 号、特開昭 5 4 - 4 8 5 3 5 号に記載のものも用いることができる。 禁外線吸収性のカプラー (例えばαーナフトール系のシアン色素形成カプラー) に 紫外線吸収性のポリマーをどを用いてもよい。 な外線吸収性のポリマーをとを用いてもよい。 たいらの紫外線吸収剤は特定の層に媒染されていてもよい。

本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類 その他によつて分光増配されてもよい。 用いられ る色素には、 シアニン色素、 メロシアニン色素、 複合シアニン色素、 複合メロシアニン色素、 ホロ ポーラーシアニン色素、 へミシアニン色素、 スチ リル色素およびヘミオキソノール色素が包含され

持開昭59- 99437(11)

る。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシア ニン色浆、および複合メロシアニン色案に属する 色素である。これらの色素類には、塩基性異節環 核としてシアニン色素類に通常利用される核のい ずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オ キサソリン核、チアソリン核、ピロール核、オキ サソール核、チアソール核、セレナソール核、イ ミダソール核、テトラソール核、ピリジン核など ; これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核; 及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、 即ち、ィンドレニン核、ペンズインドレニン核、 インドール核、ペンメオキサドール核、ナフトオ キサソール核、ペンソチアソール核、ナフトチア ソール核、ペンソセレナソール核、ペンズイミダ ソール核、キノリン核 などが適用できる。 これら の核は炭素原子上に量換されていてもよい。

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素 にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾ リンーターオン核、チオヒダントイン核、ユーチ オオキサゾリジンーユ、チージオン核、チアゾリ

6 4 号、同3,6 6 6,4 8 0 号、同3,6 7 2,8 9 8 号、同3,6 7 9,4 2 8 号、同3,7 0 3,3 7 7 号、同3,7 6 9,3 0 / 号、同3,8 7 7 0 6 9,3 0 / 号、同3,8 7 7 8 6 2 号、同4,0 2 6,7 0 7 号、英国特許/,3 4 4,2 8 / 号、同/,5 0 7,8 0 3 号、特公昭 4 3 一 4 9 3 6 号、同5 3 一 / 2,3 7 3 号、特闘昭5 2 一 / / 0,6 / 8 号、同5 2 一 / 0 9,9 2 5 号に記載されている。

ジンー2,4ージオン核、ローダニン核、チオパルピツール酸核などのよ~6員異節張核を適用することができる。

有用な増級色素としては例えば、ドイツ特許タ
29,080号、米国特許2,231,658号、
同2,493,748号、同2,503,776
号、同2,519,001号、同2,912,3
29号、同3,656,959号、同3,672,897号、同3,674,217号、同4,02
5,349号、同4,046,572号、英国特許1,242,588号、特公昭44-1403
0号、同52-24844号に記載されたものを
挙げることが出来る。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せれ時に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許2,688,543号、同2,977,229号、同3,397,060号、同3,522,052号、同3,628,9

9 5 号、同 3 , 6 3 5 , 7 2 / 号 K 配 戦 の 組合 せ は 特 K 有 用 で ある。

本発明の感光材料の写真処理には、公知の方法のいずれをも用いることができるし処理液には公知のものを用いることができる。又、処理温度は通常、/ f ° C から f o ° C の間に選ばれるが、/ f ° C f o に のほのに応じ、銀画像を形成する現像処理(無白写真処理)、或いは、色素像を形成すべき現像処理から成るカラー写真処理のいずれをも適用することが出来る。

カラー現像液は、一般に、発色現像主楽を含む
アルカリ性水溶液から成る。発色現像主楽は公知
の一級芳香族アミン現像剤、例えばフエニレンジアミン類(例えば4ーアミノーN、Nージエチルアニリン、3ーメチルーギーアミノーNーエチルーリン、3ーメチルーギーアミノーNーエチルートーキシエチルアニリン、3ーメチルーギーアミノーNーエチルードロキンエチルアニリン、3ーメチルーギーアミノーNーエチ

待開昭59- 99437 (12)

ルーNーβーメタンスルホアミトエチルアニリン、 4ーアミノー3ーメチルーNーエチルーNーβー メトキシエチルアニリンなど)を用いることがで きる。

CO他L. F. A. Mason署Photo-graphic Processing Chemistry
(Focal Press刊、1966年)のP226
~229、米国特許2,193,015号、同2、
592,364号、特開昭48-64933号左
どに記載のものを用いてもよい。

カラー現像被はその他、アルカリ金属の亜硫酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩、及びリン酸塩の如きpH 緩衝剤、具化物、沃化物、及び有機カプリ防止剤の如き現像抑制剤ないし、カプリ防止剤などを含むことができる。又必要に応じて、硬水軟化剤、ヒドロキシルアミンの如き保信剤、ペンジルアルコール、ジエチレングリコールの如き有極溶剤、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類の如き現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、ナトリウムポロンハイドライドの

ミン四酢酸鉄(Ⅲ) アンモニウムは特に有用である。エチレンシアミン四酢酸鉄(Ⅲ) 錯塩は独立の漂白液においても、一浴課白定糖液においても有用である。

漂白または漂白定着液には、米国特許3,04 2,520号、銅3,241,966号、特公昭 45-8506号、特公昭45-8836号など に記載の漂白促進剤、特開昭53-65732号 に記載のチオール化台物の他、種々の弥加剤を加 えることもできる。

突施例1

71NAA;

本発明のカプラー22の109に、トリオクチルホスフェート10℃、酢酸エチル20℃を加えて溶解し、この溶液をドデシルペンゼンスルホン酸ナトリウムを含む10多ゼラチン100℃9に加え、ホモジナイザー乳化棲を用いて攪拌乳化した。得られた乳化物を三酢酸セルロース支持体上に塗布、乾燥して試料フイルムを得た。この試料フイルムは透明性良好であり、表面も滑らかであ

如きかぶらせ剤、/ ーフエニルー3ーピランリトンの如き補助現像薬、粘性付与剤、米国特許4,083,723号に記載のポリカルボン酸系キレート剤、西独公開(OLS)2,622,950号に記載の酸化防止剤などを含んでもよい。

つた。

TINAB;

不配に示す比較カプラーAを上記と同様の操作 で試料フイルムを作製した所透明性悪く、装面が ザラザラしていた。カプラーAが析出しており明 らかに本発明の化合物の方が溶解性、乳化物安定 性に優れていることを示す。

カプラーA(比較用)

実施例 2

実施例1のフイルムAと同様にして本発明のカ プラー3,8,9,16,17,18の溶解性、 乳化物安定性を調べた。

これらの試料は透明性良好で表面も滑らかであ つた。

また乳化物を10日間冷蔵庫に放置した後にこ

れを用いてフィルムを作つたが、これらも透明性 良好で表面も滑らかであつた。

突施例3

フィルムC;

下配に示す比較カプラーB8.29にトリオク チルホスフエート / Ο α トリクレジルホスフエー ト s cc、酢酸エチル / O cc を加えて쯈解し、この 器液をジー sec-プチルナフタレンスルホン酸ナ トリウムを含む10多ゼラチン水容液1009に 加え、ホモジナイザー乳化機を用いて攪拌乳化し、 乳化物を得たこの乳化物を緑胚性塩臭化餓乳剤 (Br45モルダ、Cl55モルダ)3009(銀 / 3 , 5 9 含有) と混合し、強布用助剤;ドデシ ルベンゼンスルホン酸ナトリウム、硬膜剤; 2ー ヒドロキシーチ、6ージクロローSートリアジン を加え三酢酸セルロース支持体上に塗布した。さ らにこの層の上に保護層としてゼラチン塗布液を 塗布し(ゼラチン19/m²) 乾燥した。

カプラーB(比較用)

フィルムD;

本発明のカプラーユノをタ、38、緑枢性乳剤 2009を用いた以外は上記フイルムCと同じフ イルム。.

C、Dフィルム試料を感光計で1.000ルツ クスノ砂で露光し、次の処理液で処理した。

現像被

/ 5 ml ペンジルアルコール 5 8 Na 2 S O 3 0.48 2 8 ヒドロキシルアミン硫酸塩 4ーアミノー3ーメチルーNーエ

チルーNー [月一 (メタンスル

ホンアミドリエチル〕ーPー

6 9 フェニレンジアミン

308 NagCOg(/水塩)

(pH/0./) 水を加えて!してする

際白定滑液

チオ硫酸アンモニウム(10wts)/50虻 Na 2 S O 3

408 Na (Fe (EDTA))

4 9 EDTA

水を加えて!&にする (pH6.9)

処理工程

乾燥

時間 温度 3分 3 3 ° C 現像液 1分30秒 贷白定滑液 3 3 ° C 28~35 °C 3分

水洗

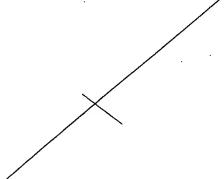
処理した後の色素現像濃度をマクベス濃度計ス テータスAAフイルターにて御足した。

| | | |
|-----------------------------|------------------|-------------|
| 最大强度 | 18.8 | 2 . 9 5 |
| モル比 Aタ/cp | 9 | 3. |
| 塗布量 A8/m2 カプラーケル2 | か.6 て サノ 軸 の の と | 18 # / 99 # |
| カナラー | B (比較用) | 2/(本路期) |
| 7124 | ၁ | А |

本発明のカプラーを用いたDフイルムは塗布銀量少ないにもかかわらず発色濃度が高いことが判った。

奥施例 4

実施例3のフイルムDにおいて、乳剤として緑 低性妖臭化銀乳剤(I…6モルタ、B г…94モ ルタ)2009(銀98含有)を用い、カプラー として設2に記駁したものを用いる以外は実施例 3と同様して試料E~Nを作り、同様の処理をして の最大濃度を測定した。銀とカプラーのモル比 (A 8 / c p)はいずれも4になるように調製した。



手続補正書類

昭和58年2月28日

特許庁長官 段

1. 事件の表示

昭和57年特願第189538号

2. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地名 称(520)富士写真フイルム株式会社

代表者

#b



連絡先 〒106 東京都港区西蘇布 2 丁目26番30号 富士等其フィルム株式会社 東京本社 電話 (406) 2 5 3 7



| 124 | カプラー | 最大摄废 |
|-----|------|-------|
| E | 2 | 2.20 |
| F | 3 | 2 4 5 |
| G | 7 | 2.40 |
| Н | 9 | 2.25 |
| I | / 2 | 2.60 |
| J | 14 | 2.65 |
| K | 16 | 2.65 |
| L | 17 | 2.65 |
| М | 19 | 2.60 |
| N | 2 / | 2.65 |

本発明のカプラーは、高い発色性を示すことが 表よより明らかである。

また実施例 / , 2より良好な格解性をもつていることも明らかである。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

4. 補正命令の日付

昭和58年2月2日

5. 補正の対象 明細書

6. 補正の内容

表 2

明細書の浄書(内容に変更なし)を提出いたします。

手続補正書

昭和58年12月日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和57年 特 願 第 / 89538号

2. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

礗.

神奈川県南足柄市中沼210番地 住 所 名 称(520)富士写真フイルム株式会社

代表者

关 菢



迎给火 〒106 東京都港区西麻布 2 丁目26番30号 高士写真フィルム株式会社 東京本社 電話 (406) 2537 審 査



4) 第3頁3行目の

「熱光」を

「熱、光」

と補正する。

5) 第3頁/7行目の

[[3.2-C]-S-] &

 $\lceil (3,2-C)-S-\rfloor$

と補正する。

6) 第4頁//行目の

「一通の」を

「一連の」

と補正する。

1) 第4頁/7行目の

 $\lceil (3 \cdot 2 - C) \rfloor &$

 $\Gamma(3,2-C)$

と補正する。

8) 第5頁2行目の

[(3·2-C)]&

 $\lceil [3, 2-C] \rfloor$

と補正する。

特開昭59- 99437 (15)

明細書の「特許請求の範囲」 4. 補正の対象

の欄および「発明の詳細な説

明」の欄

5. 補正の内容

.明細書の「特許請求の範囲」の項の記載を別紙 - / の通り補正する。

明細審の「発明の詳細な説明」の項の記載を下 記の通り補正する。

1) 第2頁3行目の

「(3·2-C)-S-」を

 $\lceil (3,2-C)-S-J$

と補正する。

2) 第2頁6行目の

[[3.2-C]-S-]*

 $\Gamma(3,2-C)-S-J$

と補正する。

3) 第2頁/3行目の

「、ファ」を

「、フェ」

と補正する。

9) 第5頁/3行目の

「共化形式され」を

「共化形成され」

と補正する。

10) 第6頁//行目から/2行目の

「アリフレチオ基」を

「アリールチオ基」

と補正する。

11) 第6頁/4行目の

「アルキルオキシーカルボニル」を

「アルキルオキシカルポニル」

と補正する。

12) 第7頁9行目の

「ヘテサノイル」を

「ヘキサノイル」

と補正する。

13) 第7頁/0行目の

「ヘフタフルオロ」を

「ヘプタフルオロ」

と補正する。

特開昭59- 99437 (16)

14) 第7頁//行目の 「ナフトエル」を 「ナフトイル」

と補正する。

15) 第8頁/9行目の

「、等)」の後に

「、アリールオキシカルボニル基(例えば、 フエノキシカルボニル基、等)」

を挿入する。

16) 第9頁!3行目の 「カルボキン基」を 「カルボキシル基」

と補正する。

17) 第9頁 / 7行目の 「アルキルースルホニル」を 「アルカンスルホニル」

と補正する。

18) 第10頁8行目の 「イソインドニル」を 「イソインドリニル」

C1 0H21
OCH2CH2OC4H9

N
N
N
N
N
O
N
O
C1 0H21
OCH2CH2OC4H9

23) 第25頁/4行目の 「の連続は」を 「の連結は」

と補正する。

24) 第 2 7 頁 2 0 行目の 「オフタン」を 「オクタン」

と補正する。

25) 第30頁/4行目の 「サメチル、ホスホ」 「サメチルホスホ」 19) 第/2頁9行目の「エチルコ基、」を

「コエチル茲、」

と補正する。

20) 第/3頁5行目の

. [4 - [a]. &

[4-[a-]

と補正する。

21) 第18頁の化合物10を下記のように補正

する。

22) 第19頁の化合物12を下記のように補正する。

と補正する。

26) 第30頁/5行目の 「~/50°に」を 「~/50°Cに」

と補正する。

27) 第30頁下から9行目と下から5行目の間 に別紙-2を挿入する。

28) 第45頁/6行目の 「/00mgに」を 「/00gに」

と補正する。

29) 第46頁8行目の

と補正する。

30) 無 s / 頁 / / 行目の 「 (A f / c p) 」を 「 (A f / C p) 」

と補正する。

別紙一/

存許請求の範囲

/Hーピラゾロ〔3,2-C〕ーSートリアゾール型カプラーで、現像主薬の酸化生成物とカップリングする位置に下記一般式がカップリング雄脱苦として置換している二当量マゼンタカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化級写真感光材料

但しA1とA2は同じでも異なつてもよく、それぞれ水素原子、アルギル底、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、スルホニル基、カルバモイル基、スルフアモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基を衰わし、A1とA2が互いに結合し、窒素原子と共によ員もしくはも負環を形成してもよい。このよ員もしくはも負環はさらにベンゼン環・複素環と縮合していてもよい。

別紙ーユ

合成例 1

3 — { 3 — 4 , 4 — ジー tert — アミルフエノ キシ)プロピル}-7-ヘプタフルオロブチルア ミドー 6ープロピルー / Hーピラゾロ〔3,2ー C] - S - トリアゾールの合成(例示カプラー3) 8.49903-{3-(2,4-9-tert ーアミルフエノキシ)プロビルトー6ープロピル - / H - ピラゾロ〔 3 , 2 - C] - S - トリアゾ ールを80mlの氷酢酸中に加え、室温で攪拌した。 これに亜硝酸イソアミル2.348の氷酢酸溶液 (2011)を15分間で繭下し、さらに1時間攪 拌を続けた。この反応混合物を水1.5 & にゆつ くり注ぎ込み、1時間撹拌した。析出した沈澱を 戸取し、水800㎡で沈澱を洗浄した。塩化カル シウムをいれた真空デシケーター中で乾燥し、 8.989(99%) 03-{3-(2,4-> ーtertーアミルフエノキシ)プロピルトー7ー ニトロソー 6 ープロピルー / Hーピラゾロ〔3 , 2-C]-Sートリアソールを得た。

これを、160配のエタノールに溶解し、窒素 気流下に加熱提拌して遺流状態にした。これに塩 化第一スズ19.03の濃塩酸溶液(4011)を / 4 分間で腐下した。腐下終了後、水で冷却した のち水800似にゆつくり注ぎ、酢酸エチルで抽 出した。有機層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥 したのち濃縮乾固し、7ーアミノー3ー(3ー 2 , 4 - ジー tert-アミルフ エノキシ) プロピ ルーー6ープロビルー/ Hーピラゾロ(3.2~ C]-S-トリアゾールを得た。これをピリジン 100 配に加え、窒素気流下に水で冷却しながら **攪拌した。これに、無水へプタフルオロ酪酸8.** 208を摘下し、さらに30分間攪拌した。との 反応混合物を水/ & に注ぎ、酢酸エチルで抽出し た。有機層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥した のち機縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ 一(シリカゲル3008、裕出液 クロロホルム :メタノール= / 00: /)で分取し、溶出液を 機縮乾固して / 0 . 68 (8 3 %) の白色粉末の 目的物(カプラー3)を得た。

特開昭59-99437 (18)

元紫分析

避論値

H(6.34%) C(56.69%) N(11.02%) 実験値

H(6.45为) C(56.52为) N(10.98为) 合成例2

3-{/-(2-エトキシエトキン)トリデシル | -6-メチルー 7-(/-ピラゾリル)ー/H-ピラゾロ[3,2-C]-S-トリアゾールの合成(例示カプラー2/)

7.858の3-{ノー(2-エトキシエトキシートリデシル}-6-メチルーノHーピラゾロ(3,2-C)-S-トリアゾールを80型のジクロロメタンに加え、室温で侵搾した。とれて、Nーブロモコハク酸イミド3.568を加え、20分間境拌した。とのジクロロメタン溶液を水で洗浄し(ノの0叫×3)、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。とのジクロメタン溶液を纏縮して、完全に除鉄した。とれて、ピラゾール/3.68を加え、窒素雰囲気下にノ20°Cの油浴上

で/時間、さらに/40°Cの油浴上で3時間提 拌した。冷却後、反応混合物を酢酸エチル200 配に溶かし、水洗した(/soml×3)。有機層 を無水硫酸マグネンウム上で乾燥したのち、濃縮 した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィ ー(シリカゲル250g、溶出液ベンゼン:酢酸 エチル=/0:/)で分取し、溶出液を濃縮乾固 して/・83g(20%)の白色粉末のカプラー 2/を得た。

元紫分析

理論値

H(9.23%) C(65.47%) N(18.32%) 実験値

H(9.09%) C(65.35%) N(18.29%)